

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.03.002

食品罐内涂膜中有害化学物质的迁移与检测

吴若梅¹, 孙兆飞¹, 连运增², 章耀平², 田玉珍², 向红³

(1. 湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007; 2. 广东欧亚包装有限公司, 广东 中山 528437;
3. 华南农业大学 食品学院, 广东 广州 510642)

摘要: 食品罐内涂膜中有害化学物质主要有双酚A、双酚A二缩水甘油醚、双酚F、双酚F二缩水甘油醚、酚醛清漆甘油醚及其衍生物等, 国际上对这些有害化学物质的使用做出了相关限定。常用的食品罐检测前处理方法有液-液萃取法、固相萃取法以及固相微萃取法等, 食品罐内涂膜中有害化学物质的检测方法主要有高效液相色谱法、气相色谱-质谱法和酶联免疫法。针对食品罐内涂膜有害物质迁移的研究还存在有害物质毒性机理不健全和检测方法不完善等问题, 寻找一种精确、简便且可同时检测多种有害物质的方法, 并加强对有害化学物质迁移模型的建立是该领域的研究方向。

关键词: 食品罐; 内涂膜; 有害物质; 迁移; 检测

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)03-0006-08

Migration and Determination of Hazardous Substances in Can Linings

Wu Ruomei¹, Sun Zhaoifei¹, Lin Wan Tsang², Zhang Yaoping², Tian Yuzhen², Xiang Hong³

(1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Euro Asia Packaging (Guangdong) Co., Ltd, Zhongshan Guangdong 528437, China;
3. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: The hazardous chemical substances in food can linings include bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol F, bisphenol F diglycidyl ether, novolac glycidyl ether and their derivatives, etc. Related prohibition has been issued on these harmful chemicals internationally. Common methods of food can testing pretreatment include liquid-liquid extraction, solid phase extraction and solid-phase microextraction extraction, etc., while detection methods of hazardous chemical substances in food can linings are high performance liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry and enzyme-linked immunoassay assay. The migration mechanism of hazardous substances is still unclear and the detection methods lack optimization. The research progress about hazardous substances in the can's inner coatings and testing methods are elaborated. The study direction of the field is to find an accurate and simple method for detecting a variety of harmful substances and to reinforce the establishment of the transport model of harmful chemical substances.

Key words: food cans; can linings; hazardous substances; migration; detection

收稿日期: 2014-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31171689), 湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ6034)

作者简介: 吴若梅(1968-), 女, 湖北武汉人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事金属材料腐蚀与防护以及包装技术与新材料方面的教学与研究, E-mail: cailiaodian2004@126.com

0 引言

环氧树脂于1960年开始用作食品罐内涂料,涂布于食品罐内壁,以隔绝金属罐与内容物,避免发生电化学腐蚀及重金属向内容物迁移,起到保护食品安全、提高货架寿命的作用^[1-2]。双酚A(bisphenol A, BPA)、双酚A二缩水甘油醚(bisphenol A diglycidyl ether, BADGE)、双酚F(bisphenol F, BPF)、双酚F二缩水甘油醚(bisphenol F diglycidyl ether, BFDGE)、酚醛清漆甘油醚(novolac glycidyl ether, NOGE)及其衍生物等物质作为环氧树脂和聚氯乙烯有机溶剂内涂料的初始原料、增强剂或热稳定剂,可清除聚氯乙烯有机溶剂涂料在190℃高温裂解时释放的氯化氢气体。但是微量或痕量的双酚类及酚醛类化学物质随食品进入人体会引发一系列的健康问题,如长期摄入还会对神经系统、内分泌系统、免疫系统产生影响,并引起雌雄动物比例失调,如双酚A的接触会引起男性精液质量下降以及女性的性早熟。此类化学物质已被确定为对人体有害的物质,国内外均制定了大量的标准,如GB4805—1994《食品罐内壁环氧酚醛涂料卫生标准》规定:环氧涂膜中游离酚和甲醛残留量均应控制在0.1 mg/L以下。因此,检测有害化学物质在食品中迁移的成分和含量,研究其在食品中的迁移规律等具有重要意义。本文研究了食品罐内涂膜中的有害化学物质及其迁移方式、样品的预处理方法、相关有害化学物质的毒理学以及常用的检测手段,并对检测方法的改进和有害化学物质迁移模型的建立作了展望。

1 食品罐内涂膜中的有害化学物质

食品罐内涂膜中的有害化学物质主要为一些外因性内分泌干扰物,这些物质可影响人体内荷尔蒙的量。其毒理学原理为:通过模拟人体内的天然荷尔蒙并与荷尔蒙的受体结合的方式,使身体产生对体内荷尔蒙的过度作用,导致内分泌系统失调,影响生殖、发育等机能,甚至引发恶性肿瘤,导致生物绝种^[3]。环境毒理学将这类物质定义为环境激素,其对动物雌雄比例失调也起着不容忽视的作用。

1.1 BPA、BADGE 及其衍生物

双酚A又称二酚基丙烷,为白色针状晶体,熔点在156~158℃,是由两分子苯酚和一分子丙酮缩合而成的非极性物质,不溶于水、脂肪烃,易溶于乙醇、甲醇、丙酮等有机溶剂。双酚A是使用最广泛的化合物之一,主要用于生产聚碳酸酯、环氧树脂、聚苯醚树脂等。但是双酚A具有一定的毒性,长期

摄入会影响人体的代谢、免疫系统,诱导细胞癌变。

双酚A二缩水甘油醚是由双酚A与过量的环氧氯丙烷(epichlorohydrin, ECH)在碱催化条件下缩合而成,为淡黄色油状黏稠物。双酚A二缩水甘油醚不仅可作为稳定剂,也可作为环氧树脂的基材^[4],在食品的储存和运输过程中与酸、水接触时,可能会发生一系列的反应,同时形成氯代物及水合物等衍生物,BADGE的毒性比BADGE·H₂O、BADGE·2H₂O以及BADGE·HCl的都要强^[5]。

1.2 BPF、BFDGE 及其衍生物

双酚F为白色粉末,熔点约160℃,由苯酚和甲醛在酸性条件下制得,作为环氧树脂的原料用于食品罐内涂层中,与双酚A环氧树脂相比,其具有黏度低、作业性能优良等特点。在酚醛清漆甘油醚中残留的双酚F被用来清除聚氯乙烯有机溶剂涂料中的氯化氢。通过食物链,双酚F会在人体内堆积,双酚F是内分泌激素破坏者,会模仿雌性激素的作用,引起人体内分泌紊乱。

双酚F和环氧氯丙烷在碱性条件下缩合成双酚F二缩水甘油醚,其作为原料和添加剂被广泛应用于食品包装材料生产中,BFDGE及其衍生物会使人或动物的内分泌系统、免疫系统、神经系统出现异常,还会干扰人或动物的生殖遗传系统^[6]。

1.3 NOGE 及其衍生物

苯酚与甲醛在酸性条件下反应得到酚醛,其中,相对分子质量最小的酚醛为双酚F,酚醛再与表氯醇发生反应得到NOGE,NOGE是众多相对分子质量不同的酚醛清漆多元甘油醚混合物的总称,BFDGE是分子量最小的双环结构的NOGE,剩下的为3~8环的一系列化合物。近年来,对NOGE的研究已经证实,此类物质对人体有害。

2 有害化学物质的迁移及限定

2.1 有害化学物质的迁移

目前,对内涂膜中有害物质的研究主要通过迁移实验来确定。食品罐材与食品或食品模拟物在一定温度下接触一定时间后,检测从材料迁移到食品或食品模拟物中的有毒有害物质含量。欧盟对此还规定了食品模拟物,如水性食品模拟物蒸馏水,酸性食品模拟物质量浓度为3 g/100 mL的醋酸,酒精类食品模拟物体积分数为15%的乙醇,脂肪类食品模拟物食用油(如橄榄油、玉米油)等。

BPA作为内分泌干扰物,对雄性动物的生殖系统具有不同程度的危害,Vom Saal等^[7-8]使用低剂量的BPA作用于孕期的小白鼠,研究发现,其雄性后

代每日产生的精子数量减少,且生殖器明显变小,得出BPA能透过血睾屏障、干扰精子生长和发育过程的结论。有研究表明,在91%的食品罐中不断发现高浓度的BPA,其质量分数范围为2~730 ng/g^[9]。

BADGE会对人或动物造成危害。如相关研究表明:BADGE迁移到食品中,可能会对原始危害造成叠加,也会加重肥胖的发展^[10];有报道称,BADGE会引起人类过敏性接触性皮炎^[11];BADGE迁入含有氯化钠的食品中,有可能会释放出有害物质氯丙醇;BADGE的摄入会造成白鼠的孕期和哺乳期毒性增加;BADGE的衍生物对动物的遗传毒性、进化以及生殖都会产生影响^[12]。

对于BPF的迁移研究,就目前广泛的文献检索发现,只有不多的证据可说明BPF是由内涂层迁移到食品中的^[13]。但在食品罐头中常检测到其存在,如在鱼油样品罐头中检测到BFDGE的质量分数为0.23~0.98 mg/kg^[14]。而残留的未交联的BFDGE由于不完全聚合,可能会通过漆膜迁移到食品中,并产生有毒有害的氯代产物BFDGE·HCl、BFDGE·2HCl,以及水解产物BFDGE·H₂O、BFDGE·2H₂O、BFDGE·HCl·H₂O。

NOGE的相对分子质量并不固定,当化合物分子量<10 000 Da时才会被胃肠道吸收,因此,一般研究3~6 ring NOGE^[15]。NOGE被广泛应用于食品罐内涂料中,因其可以清除190℃时聚氯乙烯有机溶胶涂料裂解释放的氯化氢气体,氯代醇取代了环氧基。NOGE的脂溶性较强,在一些鱼油类的罐头中,会迁移到食品中并衍生出一系列的衍生物。陈意光等^[16]对不同食品样品采取不同的提取液,在高效液相色谱-串联质谱下,检测出食品中的3,4,5 ring NOGE在质量浓度为10~100 ng/mL的范围内线性关系良好,其相关系数 R^2 分别为0.999,0.995,0.998。林赛君等^[17]采用超高效液相色谱-串联质谱检测法,对一种罐头中的NOGE进行测定,得知3,4,5,6 ring NOGE在质量分数为10~500 ng/g的线性范围内,其检出限分别为0.041 4,0.161 0,0.197 2,0.151 7 ng/g。

食品模拟物虽能很好地确定各有害物质的迁移量,但食品模拟物的性质与食品仍有较大差距,因此并不能真实反映物质的接触条件。结论虽可与欧盟规定的特定迁移限量进行比较,然而在食品模拟物中的迁移量一般大于在食品中的迁移量,因此为准确表达,迁移实验以用真实食品为好。

2.2 食品罐中有害化学物质使用限定的相关法规

国际上对双酚A的使用做出了相关限定,2010年11月25日,欧盟食品链及动物健康常设委员会(Standing Committee on the Food Chain and Animal Health,

SCFCAH)通过欧盟委员会决定:“从2011年3月1日起成员国禁止使用含双酚A的塑料生产婴儿奶瓶,并从2011年6月1日起禁止进口此类塑料婴儿奶瓶”^[18]。而在2011年12月6日,欧盟委员会又宣布:“当前并未考虑在除塑料奶瓶外的其他食品包装中禁止使用双酚A的计划”。加拿大卫生部也确定了暂时的双酚A日摄入量为25 μg/kg^[19]。美国食品和药物管理局在2012年7月就已经禁止在婴儿奶瓶和儿童饮水杯中使用的双酚A。对于双酚F、双酚F二缩水甘油醚及其衍生物类物质,国外也做出了相关限定,欧盟委员会在EC/1895/2005法规中规定BADGE、BADGE·H₂O和BADGE·2H₂O在食品或食品模拟液中的总迁移量不得超过9 mg/kg, BADGE·HCl、BADGE·2HCl及BADGE·H₂O·HCl在食品或食品模拟液中的总迁移量不得超过1 mg/kg^[20]。且欧美已严格限制BPF和BFDGE在包装材料、黏合剂及有机涂层中使用。欧盟委员会关于BFDGE、BADGE·HCl、BFDGE·2HCl及BFDGE·HCl·H₂O等化合物的迁移限量为1 mg/kg^[21]。此外,欧盟在EC/1985/2005号指令中禁止食品接触材料、涂料和黏合剂中含有BFDGE及NOGE,并禁止含有该成分的罐头产品进入欧盟市场^[22]。另外,对于酚醛清漆甘油醚及其衍生物类物质,在欧盟的指令中也有对其限制含量必须小于1 mg/kg的规定,并在2005年1月起禁止使用含有NOGE的材料。

虽然NOGE的研究有了阶段性的进展,但其中的一些毒理学原理还有待于进一步研究。

3 食品罐检测样品前处理方法

目前,常用的食品罐检测前处理方法有液-液萃取法(liquid-liquid extraction, LLE)、固相萃取法(solid phase extraction, SPE)以及固相微萃取法(solid-phase microextraction extraction, SPME)等。

3.1 液-液萃取法

液-液萃取法是用选定的溶剂(如乙腈等),分离液体混合物中的某种组分。传统的液-液萃取法步骤较多,耗时较长,溶剂耗量较大。范云场等^[23]采用离子液体液-液萃取水中的酚类化合物,利用高效液相色谱仪对酚类化合物做了定量研究;朱晓艳等^[24]以离子液体为萃取剂,采用高效液相色谱法,测定了食品接触材料中3种酚类物质的迁移量。目前,国内利用液-液萃取法检测双酚类化合物的应用还较少,此方面的应用研究具有一定的市场前景。

3.2 固相萃取法

固相萃取法又称液固提取法,是指液体样品中

的分析物通过吸附和吸收作用被保留在吸着剂上,然后使用一定的溶剂洗脱的过程,其为一种常用的分离方法。大量文献^[25-30]表明,固相萃取法在食品安全检测上的应用十分广泛。近年来,以碳为基础的纳米材料——多壁碳纳米管因具有较大的比表面积及特有的疏水性结构,其作为一种新型的固相萃取基质受到了越来越多的关注。如吴新华等^[31]利用多壁碳纳米管固相萃取做样品前处理,以测定食品接触材料中双酚-二环氧甘油醚的迁移量。

3.3 固相微萃取法

固相微萃取法是由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 教授的研究小组于 1990 年研究开发的,此方法具有操作简便、无需溶剂、快速萃取、易实现自动化并可与色谱、电泳等高效分离检测手段联用等优势,适用于气体、液体和固体样品分析。李英等^[32]采用固相微萃取法,对水中的双酚 A 进行预处理,得知双酚 A 在 0.01~100 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内线性关系良好。相比于 SPE, SPME 具有萃取相用量更少、选择性更高、溶质更易洗脱等特点。

4 有害化学物质的检测方法

食品罐内涂膜中有害化学物质的检测方法较多,主要有高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)、气相色谱-质谱法 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)、酶联免疫法 (Enzyme-Linked immunoassay assay, ELISA) 等^[33-36]。

4.1 高效液相色谱法

HPLC 通过改变流动相的组成和极性的方法来调节出峰时间,以改善分离效果,只要被分析物在流动相中有一定的溶解度便可分析。其具有分离效率高、分析速度快、检测灵敏度高和应用范围广泛等特点,特别适合于高沸点、大分子、强极性和热稳定性差的化合物的分离分析。

高效液相色谱法是一种常用的食品罐内涂层中有害化学物质的检测方法。缪佳铮等^[37]利用高效液相色谱法,分析了由乙腈提取后并按 $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=50:50$ 定容的溶液,得到 BPA 和 BPF 环氧衍生物响应峰面积与其相应质量浓度在 2.3~230 $\mu\text{g/L}$ 范围内呈良好相关性,检出限为 0.57~6.55 $\mu\text{g/L}$ 。刘淑婧等^[38]采用色谱柱为 SpHerisorb ODS2 柱的高效液相色谱仪,测得 NOGE 及其衍生物在质量浓度为 0.4~2 $\mu\text{g/mL}$ 范围内线性关系良好,相关系数为 $r=0.9996$,回收率为 96.83%,相对标准偏差 RSD 范围为 0.9%~1.2%,测定甜玉米罐涂料内 NOGE 及其衍生物的平均含量为 0.18 $\text{mg}/(6 \text{ dm}^2)$,没有超过欧盟规定的 0.2 $\text{mg}/(6 \text{ dm}^2)$ 。

此外,高效液相色谱仪搭配荧光检测器、紫外检测器、质谱仪或者串联质谱仪,被广泛应用于双酚类物质的测定。由于双酚类物质具有荧光特性,可用荧光检测器来检测,其检测限可达 $1 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$ ^[39]。葛宇等^[40]使用高效液相色谱-荧光检测器,对食品罐头中的双酚 A 和双酚 A 二缩水甘油醚及其衍生物进行了检测,该方法简便、灵敏,可同时检测双酚 A 及双酚 A 二缩水甘油醚衍生物,在 0~2 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内具有良好的线性关系, BADGE · 2H₂O、BPA、BADGE · H₂O、BADGE · H₂O · HCl、BADGE、BADGE · HCl、BADGE · 2HCl 的检出限分别为 0.016, 0.034, 0.016, 0.023, 0.013, 0.013, 0.014 $\mu\text{g/mL}$ 。孙希岚等^[41]采用高效液相色谱-荧光检测法对食品罐中双酚 A 进行了定量分析,确定了在 0.1~20 $\mu\text{g/mL}$ 质量浓度范围内,峰面积跟质量浓度有良好的线性关系。陈志峰等^[42]采用带有荧光检测器的高效液相色谱仪,检测出食品模拟物中双酚 A 的质量浓度为 0.004 3~0.018 3 mg/L ,在欧盟规定的检测限 0.6 mg/L 之内。孙汉文等^[43]采用附有紫外检测器的高效液相色谱仪,测定了微波加热的塑料食品包装容器中双酚 A 的检测限,为 0.3 ng/mL ,并得出大功率微波加热条件下双酚 A 的迁移速率会增加的结论。赵晓亚等^[44]采用叔丁基甲醚提取样品溶液,并且采用高效液相色谱-串联质谱法,同时测定了肉类罐头中双酚-二缩水甘油醚化合物的检测限,得知 9 种化合物在 10.0~2 000.0 $\mu\text{g/L}$ 质量浓度范围内线性关系良好,检测限为 10 $\mu\text{g/kg}$ 。

常规的液相色谱分析耗时长、效率低,为此,一些研究者对其进行了改进。虞成华等^[45]采用液相色谱-质谱联用法,同时测定了食品中 BPF、BFDGE 及其衍生物的迁移量。该研究采用乙酸乙酯提取溶液,经过高效液相色谱分离之后,经由电喷雾串联质谱对样品进行定性和定量分析,结果表明, BPF、BFDGE 及其衍生物的质量浓度在 1.0~1 000.0 $\mu\text{g/L}$ 范围内和峰面积呈线性关系,其相关系数大于 0.998。该研究方法快速灵敏,但因仪器昂贵而限制了其广泛应用。

4.2 气相色谱-质谱法

GC-MS 被广泛应用于双酚类化合物的定性定量分析。由于气相色谱仪具有分离效能好、速度快、样品用量少且易于实现自动控制等优点,而质谱仪则具有高灵敏度、强定性能力的特点,因此,近年来,两者的联合应用发展较快。GC-MS 可直接对非极性和挥发性高的有机类物质进行检测分析;而对于极性、挥发性低、热稳定性差的物质则不能直接进样分析,需要对其进行适当的化学处理,转化成

相应的挥发性衍生物,以降低目标化合物的极性和提高其挥发性,从而扩大气相色谱的测定范围。通常使用衍生化技术达到这一目的,其可与加速溶剂萃取仪连用。焦艳娜等^[46]利用加速溶剂萃取-GC-MS/MS法,对食品接触材料中双酚A、双酚F及其衍生物的残留量进行测定,得出BPA、BPF、BADGE、BFDGE 4种化合物的检出限分别为0.2, 0.1, 5.0, 5.0 ng/g,回收率范围在78.9%~101.1%之间,相对标准偏差小于10%,线性关系良好。陈啟荣等^[47]以二氯甲烷-丙酮为提取剂,采用加速溶剂萃取/气相色谱-质谱法,对糖果包装材料中的双酚A进行了测定,得出其检出限为5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,并在0.005~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的质量浓度范围内呈良好的线性关系,其相关系数 $r=0.9997$ 。固相微萃取也可与GC-MS连用,吕刚等^[48]以 CH_2Cl_2 为提取溶剂,利用固相微萃取-气相色谱-质谱法,对包装材料中的酚类环境雌激素进行了测定,检测出4-叔-辛基酚、4-辛基酚和双酚A的质量分数分别为82.44, 60.28, 78.35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。高永刚等^[49]利用索氏萃取富集样品中的双酚A与乙酸酐反应,采用气相色谱-质谱法,测定玩具和食品接触材料中双酚A的含量,得出其检出限为10 $\mu\text{g}/\text{kg}$,在0.05~50 mg/L的质量浓度范围内,相关系数 R^2 在0.999以上,呈良好的线性相关。

4.3 酶联免疫法

ELISA是一种免疫测定,其基本原理是使抗原或抗体固相化,以及在抗原或抗体做上酶标记。加入酶反应的底物后,底物被酶催化成为有色产物,产物的量与标本中受检物质的量直接相关,由此进行定性或定量分析。

石春红^[50]利用酶联免疫法,检测出双酚A的检出限为0.001 $\mu\text{g}/\text{mL}$,远低于欧盟采用液相色谱的检出限0.2~0.7 $\mu\text{g}/\text{mL}$,相比液相色谱,其精度更高。李月明等^[51]以抗BPA的腹水单抗建立BPA的icELISA法,检测聚碳酸酯制包装材料中BPA对食物的迁移量,得到其检出限为0.324 ng/mL,双酚A单克隆抗体在1~100 00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度范围内,具有良好的线性关系。张丽莎等^[52]采用碳化二亚胺法,将半抗原双酚酸分别与卵清蛋白和牛血清蛋白偶联,利用酶联免疫法,检测出残留双酚A的检出限,为0.04 ng/mL,在0.02~100 ng/mL的质量浓度范围内具有良好的线性关系。Eulenaer等^[53]研究了采用鸡免疫球蛋白检测双酚A的ELISA法。此类方法在利用免疫技术分析金属罐内涂层中有害化学物质的迁移残留方面表现出了巨大的潜力。酶联免疫法是一种理想的筛选性分析方法,但有关其在双酚类化合物中的应用还较少,

有待于进一步研究。

以上检测方法可以定量检测食品罐内涂层中的有害化学物质,但有些因素也会影响到检测效果。如食品与食品罐各部分的接触方式,食品或模拟物的类型,食品罐涂层的厚度、孔隙率,迁移物的化学特性(如蒸汽压、极性、分子大小、结构等)及其在食品罐涂层中的初始含量,温度和接触时间等,都会影响检测结果。另一方面,因为食品罐接触材料和食品多样性,使迁移检测实验需要花费大量的时间和金钱。由于化学迁移遵循基本的化学物理定律,在多数情况下,质量迁移遵循Fick扩散定律,且多数扩散过程是非稳态扩散,即材料中某一点的浓度是随时间而变化的。迁移物从聚合物包装材料迁移到食品模拟物中的过程也可以通过费克第二扩散定律的微分方程描述。因此,通过利用数学方式和计算机来建立数据模型,成为一种低成本的研究方法。目前,一些塑料材料已建立了组分迁移的经验式规律,在化学物向食品模拟物迁移的数学模型方面已取得了显著成果。但对于金属涂层而言,因其迁移规律较复杂,多需要采用辅助数据模拟,如Weibull模型模拟、Parabolic拟合等,且对于食品模拟物来说,由于过高估计了迁移量,也会使这些数学模型具有一定的局限性。

5 研究展望

有关食品罐内涂膜中有害物质迁移的研究已有许多报道,但仍然存在一些需要深入研究的问题。未来的研究方向主要为:

1) 在操作简便、萃取速度快、溶剂耗量少的食品罐检测前处理方法下,研发一种可以同时测定多种有害化学物质、具有高灵敏度以及准确检测限的检测方法,对食品罐内涂膜中有害化学物质进行快速检测。

2) 在有害化学物质迁移及危害的研究中,存在迁移机理不明确和某些有害化学物质毒理学原理不健全等问题,解决此类问题将有助于建立迁移模型,深入了解有害化学物质的具体危害,为减少食品罐内涂膜中有害化学物质的迁移提供理论依据。

参考文献:

- [1] González-Castro M I, Olea-Serrano M F, Rivas-Velasco A M, et al. Phthalates and Bisphenols Migration in Mexican Food Cans and Plastic Food Containers[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 86

- (6): 627-631.
- [2] Lin Na, Zou Yinyan, Zhang Hong. Kinetic Migration Studies of Bisphenol-A-Related Compounds from Can Coatings into Food Simulant and Oily Foods[J]. *European Food Research and Technology*, 2013, 237: 1009-1019.
- [3] 郭艳英,段昌群. 环境激素研究进展讨论[J]. *云南环境科学*, 2004, 23(3): 12-15.
Guo Yanying, Duan Changqun. Discussion Study Progression Environmental Hormone[J]. *Yunnan Environmental Science*, 2004, 23(3): 12-15.
- [4] Susanna S, Rosa Ana S, Joaquín G. Genotoxicity of the Coating Lacquer on Food Cans, Bisphenol A Diglycidyl Ether(BADGE), Its Hydrolysis Products and a Chlorohydrin of BADGE[J]. *Mutation Research*, 2000, 470(2): 221-228.
- [5] Zhang Hong, Xue Ming, Lu Yanbin. Microwave-Assisted Extraction for Thesimultaneous Determination of Novolac Glycidyl Ethers, Bisphenol A Diglycidyl Ether, and Its Derivatives in Canned Food Using HPLC with Fluorescence Detection[J]. *Journal of Separation Science*, 2010, 33: 235-243.
- [6] 孙树萍,阮文举. 食品塑料包装中的有害物质[J]. *化学教育*, 2007(6): 3-5.
Sun Shuping, Ruan Wenju. Harmful Substances in Food Plastic Package[J]. *Chemical Education*, 2007(6): 3-5.
- [7] Vom Saal F S, Cooke P S, Buchanan D L, et al. A Physiologically Based Approach to the Study of Bisphenol A and Other Estrogenic Chemicals on the Size of Reproductive Organs, Daily Sperm Production and Behavior[J]. *Toxicology and Industrial Health*, 1998, 14(1/2): 239-260.
- [8] 王佳,詹平. 双酚A对机体影响及其机制的研究进展[J]. *预防医学情报杂志*, 2005, 21(5): 541-544.
Wang Jia, Zhan Ping. Progress in Research the Effec of Bisphenol A and Mechanism[J]. *Journal of Preventive Medicine Information*, 2005, 21(5): 541-544.
- [9] Liao Chunyang, Kurunthachalam Kannan. Concentrations and Proles of Bisphenol A and Other Bisphenol Analogues in Foodstus from the United States and Their Implications for Human Exposure[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(19): 4655-4662.
- [10] Raquel Chamorro-García, Èverine Kirchner, Li Xia. Bisphenol A Diglycidyl Ether Induces Adipogenic Differentiation of Multipotent Stromal Stem Cells Through a Peroxisome Proliferator-Activated Receptor Gamma-Independent Mechanism[J]. *Environ Health Perspect*, 2012, 120(7): 984-989.
- [11] Sheftel V O. *Indirect Food Additives and Polymers: Migration and Toxicology*[M]. [S.l.]: CRC Press LLC, 2000: 41-46.
- [12] Alexandros G Asimakopoulos, Nikolaos S Thomaidis, Kurunthachalam Kannan. Widespread Occurrence of Bisphenol A Diglycidyl Ethers, P-Hydroxybenzoic Acid Esters(Parabens), Benzophenone Type-UV Lters, Triclosan, and Triclocarban in Human Urine from Athens, Greece[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 470/471: 1243-1249.
- [13] Rastkari N, Yunesian M, Ahmadkhaniha R. Levels of Bisphenol A and Bisphenol F in Canned Foods in Iranian Markets[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2011, 8(1): 95-100.
- [14] Brede C, Skjjevraak I, Herikstad H, et al. Improved Sample Extraction and Clean-Up for the GC-MS Determination of BADGE and BFDGE in Vegetable Oil[J]. *Food Additives and Contaminants*, 2002, 19(5): 483-491.
- [15] Runyon J, Noti A, Grob K, et al. Isolation of the<1 000 Dalton Migrants from Food Packaging Materials by Size Exclusion Chromatography(SEC)[J]. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 2002, 93: 57-72.
- [16] 陈意光, 罗东辉, 罗海英, 等. 食品中双酚A缩水甘油醚和酚醛清漆甘油醚的测定[J]. *食品与机械*, 2011, 27(6): 122-126.
Chen Yiguang, Luo Donghui, Luo Haiying, et al. Determination of BADGE, NOGE and Their Derivatives in Foods by HPLC-MS/MS[J]. *Food and Machinery*, 2011, 27(6): 122-126.
- [17] 林赛君, 陈思, 薛鸣, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定鱼肉类罐头食品中的BADGE、NOGE及其衍生物[J]. *食品与发酵工业*, 2011, 37(8): 155-159.
Lin Saijun, Chen Si, Xue Ming, et al. Simultaneous Determination of BADGE, NOGE and Their Derivatives in Fish Canned Food by UPLC-Tandem Mass Spectrometry [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2011, 37(8): 155-159.
- [18] 郭丽敏. 关于含双酚A奶瓶欧盟遭禁的探讨[J]. *塑料助剂*, 2011(2): 7-8.
Guo Limin. Discuss on the EU Prohibition for the Feeding Bottle Contained BPA[J]. *Plastic Additives*, 2011(2): 7-8.
- [19] Cao Xuliang, Jeannette Corriveau, Svetlana Popovic. Migration of Bisphenol A from Can Coatings to Liquid Infant Formula During Storage at Room Temperature[J]. *International Association for Food Protection*, 2009, 72(12): 2571-2574.
- [20] Zou Yinyan, Lin Saijun, Chen Si, et al. Determination of Bisphenol A Diglycidyl Ether, Novolac Glycidylether and Their Derivatives Migrated from Can Coatings into Foodstuff by UPLC-MS/MS[J]. *European Food Research and Technology*, 2012, 235(2): 231-244.
- [21] Cao Xuliang. Levels of Bisphenol A Diglycidyl Ether (BADGE) and Bisphenol F Diglycidyl Ether(BFDGE) in Canned Liquid Infant Formula Products in Canada and Dietary Intake Estimates[J]. *Journal of Aoac International*, 2009, 92(6): 1781-1788.
- [22] [Anon]. (EC) No 1895/2005: On the Restriction of Use of Certain Epoxy Derivatives in Materials and Articles Intended

- to Come into Contact with Food[J]. Official Journal of the European Union, 2005, 19(11): 28-32.
- [23] 范云场, 胡正良, 陈梅兰, 等. 离子液体液-液萃取-高效液相色谱测定水中酚类化合物[J]. 分析化学, 2008, 36(9): 1157-1161.
Fan Yunchang, Hu Zhengliang, Chen Meilan, et al. Determination of Phenolic Compounds in Ionic Liquid-Liquid Liquid Extraction-HPLC[J]. Chemical Analysis, 2008, 36(9): 1157-1161.
- [24] 朱晓艳, 陈少鸿, 刘在美, 等. 离子液体-高效液相色谱法测定食品接触材料中3种酚类物质的迁移量[J]. 食品科技, 2013, 38(9): 291-295.
Zhu Xiaoyan, Chen Shaohong, Liu Zaimei, et al. Determination of the Migration of 3 Kinds of Phenols in Food Contact Materials by Ionic Liquid-HPLC[J]. Food Science and Technology, 2013, 38(9): 291-295.
- [25] 蔡志斌, 张英, 刘丽. 固相萃取及其新技术在食品农药残留分析中的应用[J]. 中国卫生检疫杂志, 2008, 18(11): 2445-2447.
Cai Zhibin, Zhang Ying, Liu Li. Application Solid Phase Extraction and New Technology in Analysis of Pesticide Residues in Food[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(11): 2445-2447.
- [26] 李广庆, 马国辉. 固相萃取技术在食品痕量残留和污染分析中的应用[J]. 色谱, 2011, 29(7): 606-612.
Li Guangqing, Ma Guohui. Recent Application of Solid-Phase Extraction Techniques for Analysis of Trance Residues and Contaminants in Food[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(7): 606-612.
- [27] 闫宏远, 杨更亮. 分子印迹固相萃取技术在动物源食品中药物残留检测中的应用进展[J]. 色谱, 2011, 29(7): 572-579.
Yan Hongyuan, Yang Gengliang. Application of Molecularly in Printed Solid-Phase Extraction on Drug Residues in Animal Source Foods[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2011, 29(7): 572-579.
- [28] 李小燕, 李梅, 陈其锋, 等. 固相萃取-高效液相色谱检测葡萄酒中罗丹明B[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 238-243.
Li Xiaoyan, Li Mei, Chen Qifeng, et al. Determination of Rhodamine B in Red Wine by Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography[J]. Food Science, 2011, 32(8): 238-243.
- [29] 仲维科, 郝戮, 樊耀波. 食品农药残留分析进展[J]. 分析化学, 2000, 28(7): 904-910.
Zhong Weike, Hao Lu, Fan Yaobo. Analysis of Pesticide Residues in Food[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(7): 904-910.
- [30] Ballesteros-Gómez A, Rubio S, Pérez-Bendito D. Analytical Methods for the Determination of Bisphenol A in Food[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(3): 449-469.
- [31] 吴新华, 丁利, 李忠海, 等. 多壁碳纳米管-固相萃取高效液相色谱-串联质谱法测定食品接触材料中双酚-二环氧甘油醚的迁移量[J]. 色谱, 2010, 28(11): 1094-1098.
Wu Xinhua, Ding Li, Li Zhonghai, et al. Determination of the Migration of Bisphenol Diglycidyl Ethers from Food Contact Materials by HPLC-Tandem Mass Spectrometry Coupled with Multi-Walled Carbon Nanotubes Solid Phase Extraction[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2010, 28(11): 1094-1098.
- [32] 李英, 王楼明, 张琛, 等. 固相微萃取-气相色谱-质谱法测定水中双酚A[J]. 质谱学报, 2005, 26(1): 18-21.
Li Ying, Wang Louming, Zhang Chen, et al. Determination of Bisphenol A in Water by Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry, 2005, 26(1): 18-21.
- [33] Petersen H, Schaefer A, Buckow C A, et al. Determination of Bisphenol A Diglycidyl Ether(BADGE) and Its Derivatives in Food: Identification and Quantification by Internal Standard[J]. European Food Research and Technology, 2003, 216(4): 355-364.
- [34] Sendón Garía R, Paseiro Losada P, Pérez Lamela C. Determination of Compounds from Epoxy Resins in Food Simulants by HPLC-Fluorescence[J]. Chromatographia, 2003, 58: 337-342.
- [35] Walfried Rauter, Gerald Dickinger, Rudolf Zihlarz. Determination of Bisphenol A Diglycidyl Ether(BADGE) and Its Hydrolysis Products in Canned Oily Foods from the Austrian Market[J]. Z Lebensm Unters Forsch A, 1999, 208: 208-211.
- [36] Angel Romo-Uribe, Jose Antonio Arcos-Casarrubias, Araceli Flores, et al. Influence of Rubber on the Curing Kinetics of DGEBA Epoxy and the Effect on the Morphology and Hardness of the Composites[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(5): 1241-1262.
- [37] 缪佳铮, 薛鸣, 张虹. 高效液相色谱分析食品罐内涂料中双酚A和双酚F环氧衍生物残留[J]. 分析化学, 2009, 37(6): 911-914.
Miao Jiazheng, Xue Ming, Zhang Hong. Analysis of Residual Bisphenol A, Bisphenol F and Their Epoxy Derivatives in Food Can Coating by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(6): 911-914.
- [38] 刘淑婧, 曹国荣, 刘全校, 等. 基于HLPC法检测食品罐内NOGE及其衍生物的研究[J]. 包装工程, 2009, 30(7): 25-26, 29.
Liu Shujing, Cao Guorong, Liu Quanzhao, et al. Research on Detection of NOGE and Its Derivatives in Food Can Based on HLPC[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(7): 25-26, 29.
- [39] 陈志锋. 塑料食品包装材料中有毒物质系统检测方法研

- 究及卫生安全评价[M]. 北京: 中国检验检疫科学研究院, 2009: 187-191.
- Chen Zhifeng. Method and Health and Safety Evaluation for Detection of Toxic Substances System Plastic Food Packaging Materials Research[M]. Beijing: China Academy of Inspection and Quarantine, 2009: 187-191.
- [40] 葛宇, 印杰, 曹程明, 等. 高效液相色谱-荧光检测法测定罐头食品中的双酚A、BADGE及其衍生物[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(9): 119-123.
- Ge Yu, Yin Jie, Cao Chengming, et al. Determination of Bisphenol A, Bisphenol A Diglycidyl Ether(BADGE) and Its Derivatives in Canned Food by HPLC with Fluorescence Detector[J]. Food and Fermentation Industries, 2009, 35(9): 119-123.
- [41] 孙希岚, 朱争礼, 单营营. 高效液相色谱-荧光检测法检测金属食品罐用涂料中的双酚A含量[J]. 包装工程, 2013, 34(13): 27-30.
- Sun Xilan, Zhu Zhengli, Shan Yingying. Determination of Bisphenol A in Coatings of Metal Food Cans by HPLC-Fluorescence Detection Method[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(13): 27-30.
- [42] 陈志峰, 刘晓华, 孙利. 食品接触材料中的双酚类物质迁移检测研究[J]. 包装工程, 2009, 30(12): 41-43.
- Chen Zhifeng, Liu Xiaohua, Sun Li. Determination of Bisphenol-Type Contaminants from Food Contacting Materials[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(12): 41-43.
- [43] 孙汉文, 李挥, 高文惠, 等. 食品包装材料中双酚A迁移量的测定[J]. 食品科学, 2012, 33(2): 235-239.
- Sun Hanwen, Li Hui, Gao Wenhui, et al. Determination of Bisphenol A Migration in Food Packaging Materials[J]. Food Science, 2012, 33(2): 235-239.
- [44] 赵晓亚, 付晓芳, 王鹏, 等. 高效液相色谱-串联质谱法同时测定肉类罐头中双酚-二缩水甘油醚[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1002-1007.
- Zhao Xiaoya, Fu Xiaofang, Wang Peng, et al. Determination of Bisphenol Diglycidyl Ether Residues in Canned Foodstuffs by High Performance Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(10): 1002-1007.
- [45] 虞成华, 陆志芸, 朱伟, 等. 液质联用法同时测定食品中双酚F、BFDGE及其衍生物[J]. 食品工业, 2012, 33(12): 182-185.
- Yu Chenghua, Lu Zhiyun, Zhu Wei, et al. Determination of Bisphenol F, Bisphenol F Diglycidyl Ether(BFDGE) and Its Derivatives in Food by Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry[J]. Food Industry, 2012, 33(12): 182-185.
- [46] 焦艳娜, 丁利, 李晖, 等. 加速溶剂萃取-GC-MS/MS法测定食品接触材料中双酚A、双酚F及其衍生物的残留量[J]. 包装工程, 2011, 32(15): 53-57.
- Jiao Yanna, Ding Li, Li Hui, et al. Determination of Bisphenol A, Bisphenol F and Their Derivatives Residues in Food Contact Materials by Accelerated Solvent Extraction and GC-MS/MS[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(15): 53-57.
- [47] 陈啟荣, 魏岩, 郎爽, 等. 加速溶剂萃取/气相色谱-质谱法测定糖果包装材料中的双酚A[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 165-167.
- Chen Qirong, Wei Yan, Lang Shuang, et al. Accelerated Solvent Extraction Followed by Gas Chromatography-Mass Spectrometric Determination of Bisphenol A in Candy Packaging Materials[J]. Food Science, 2010, 31(6): 165-167.
- [48] 吕刚, 王利兵, 刘军, 等. 包装材料中的酚类环境雌激素的测定-固相微萃取/气相色谱质谱法[J]. 分析实验室, 2008, 27(9): 73-75.
- Lü Gang, Wang Libing, Liu Jun, et al. Determination Phenolic Environmental Estrogens in Packaging Materials by Solid Phase Micro-Extraction-Gas Chromatography Coupled Mass Spectrometry(SPME-GCMS)[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(9): 73-75.
- [49] 高永刚, 张艳艳, 高建国, 等. 衍生化气相色谱-质谱法测定玩具和食品接触材料中双酚A[J]. 色谱, 2012, 30(10): 1017-1020.
- Gao Yonggang, Zhang Yanyan, Gao Jianguo, et al. Determination of Bisphenol A from Toys and Food Contact Materials by Derivatization and Gas Chromatography-Mass Spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2012, 30(10): 1017-1020.
- [50] 石春红. 酶联免疫法检测双酚A的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008: 36-39.
- Shi Chunhong. Determination of Bisphenol A by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008: 36-39.
- [51] 李月明, 张磊, 周丽华, 等. 酶联免疫法检测食品中的双酚A残留[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(6): 131-133, 150.
- Li Yueming, Zhang Lei, Zhou Lihua, et al. Study on Determination of Bisphenol A in Food Using Enzyme-Linked Immunosorbent Assay[J]. Food Research and Development, 2012, 33(6): 131-133, 150.
- [52] 张丽莎, 吕型超, 陈涵倩, 等. 双酚A残留酶联免疫分析方法的研究及应用[J]. 核农学报, 2014, 28(2): 234-239.
- Zhang Lisha, Lü Xingchao, Chen Hanqian, et al. ELISA Method Research and Application of Bisphenol A Residues[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2014, 28(2): 234-239.
- [53] Eulenaer B, Baert K, Lanckriet H, et al. Development of an Enzyme-Linked Immune Sorbent Assay for Bisphenol A Using Chicken Immunoglobulins[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(19): 5273-5282.